

正

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

特許公報
(2,000円)

特許願

昭和48年1月29日

特許庁長官 三宅幸次

1. 発明の名称 布土含有多発色性螢光ガラス
2. 特許登録の請求に付された案序の数 3
2. 発明者 神戸市兵庫区有野町新堀1229-20
山本弘
(ほか1名)

3. 特許出願人

三洋金属工業株式会社
取締社長 棚室喜士郎

4. 代理人

〒103 東京都港区芝光ノ丘8番地 芝ノ門実業会館
(3375) 03-3516-7766

5. 添付書類の目録

(1) 有田書
(2) 図面
(3) 類似品目録
(4) 委任状

48.1.29

⑪特開昭 49-99610

⑫公開日 昭49.(1974)9.20

⑬特願昭 48-11126

⑭出願日 昭48.(1973)1.29

審査請求 未請求 (全4頁)

府内整理番号

6816 41
7229 4A

⑮日本分類

21 A29
139)C1

明細書

1. 発明の名称

布土含有多発色性螢光ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) モル比にて BiO_2 または B_2O_3 の 1 または 2 を 6.0 ~ 8.5 %, PbO を 0 ~ 2.0 %, R_2O (R は Li 、 Na 、 K などのアルカリ金属) を 5 ~ 2.5 %, Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 BaO 、 La_2O_3 の 1 または 2 以上を、2 ~ 1.5 % 含むガラス組成に螢光剤として Ba_2O_3 及び Tb_2O_3 を各々、0.5 ~ 1.5 % 添加することを特徴とする多発色性螢光ガラス。
(2) 特許請求範囲第 1 項記載の組成に、さらに Dy_2O_3 を 0.025 ~ 0.25 % 添加することを特徴とする多発色性螢光ガラス。
(3) 特許請求範囲第 1 項及び第 2 項記載の各組成に、さらに CoO_2 を 0.05 % ~ 0.5 % 添加し、多価セリウムイオンを混在させることを特徴とする多発色性螢光ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紫外線吸収により発光し、その発光

色は螢光剤の割合を変えることにより緑色より黄色、橙色を経て赤色に至るまでの任意の色にでき、またかつ屈折する紫外線の波長を変化させることにより、同一ガラスで緑色、黄色及び赤色の三色に変化する螢光ガラスに関するものである。螢光灯、プラウン管は一般に適當な被体上に、粉末状の螢光物質を散布したものである。これらは不透明体であり又螢光は表面的である。従来、銀、タリウム及びある種の金属硫化物を含有させたもので、螢光性を具備したガラスはある。しかしこれらの螢光ガラスは特殊を用途以外は実用的でない。即ち、一般に発光の色の種類は限られ、しかも螢光は弱い。又鉛などの微量元素の不純物の妨害を受け易いし、螢光は更に弱くなり易い。その上ガラス組成物が不安定であるつたり屈折、成形条件が困難であつたりする。しかし本発明の螢光ガラスは使用せる螢光剤の特性よりして、比較的不純物の妨害を受け難い、又ガラス組成も安定を範囲にある。しかも発光色は多色かつ鮮明である。本発明の螢光ガラスは被体上の不透明を表面的な螢光に比して、透

明るるガラス全体が内部からも発光し、立体感を有するものであるから非常に輝かしく、透徹した美しさを与えるものであり、よつて美術的、工芸的製品に応用することができる。

本発明は発光剤としてユーロピウム及びチルピウムを主成分とするものである。一般に何種類かの発光剤が混在する場合は、相互作用により発光強度が減少する場合が多い。しかし本発明のユーロピウム、チルピウムの場合は、内部過剰による発光のため混在による発光強度の減少は比較的少なく当発光ガラスにおいては無視し出来る。

本発光ガラスは、ユーロピウム及びチルピウムを混在することにより、緑色から赤色迄の任意の中間色を発光し、なおかつ同一のガラスにて波長を変えることにより緑色、黄色、赤色の三色に発光することを特徴とする。例えば235nm附近の紫外線では緑色に、260nm附近の紫外線では赤色に、そして300~400nmの紫外線では黄色、緑色に発光する。希望の発光を得るに必要なガラス組成は、細目形成成分

特開昭49-99610②としてB₂O₃及びSiO₂があり、両者の場合でも差し支えない。それらがモル比で6.0~8.5%、そして修飾成分としてR₂O (RはLi、Na、Kなどのアルカリ金属)は5~25%、又ガラスの化学的安定性を改質する物質としてAl₂O₃、CaO、MgO、BaO、La₂O₃などが2~15%、かつ発光剤の着元を防ぐため酸化剤として萤石を、発光剤に見合の量多く場合は1~2%添加する。さらにPbOを0~20%添加しクリスタルガラスとすることも可能である。B₂O₃25%以上ではガラスの化学的耐久性を損いAl₂O₃などは2%以下では効果は無く、15%以上では失透を生じる。発光剤のEu₂O₃及びTb₂O₃は各々、0.05~15%とし、第1回の如くそれ以下では発光強度は充分でない、又それ以上添加しても発光強度は大きく増加しない。そしてガラス組成としての溶解量及び価格の面で限界とする。次に本発明の実施例を示すと次の如くである。

実施例		1	2	3	4	5
組成						
SiO ₂	45	45	—	65	70	
B ₂ O ₃	10	10	75	10	—	
Na ₂ O	17	17	17	17	15	
Al ₂ O ₃	2	2	2	2	2	
CaO	4	4	4	4	2	
La ₂ O ₃	1	1	1	0	1	
PbO	—	—	—	—	10	
Eu ₂ O ₃	0.05	0.25	0.25	0.50		
Tb ₂ O ₃	0.25	0.25	0.25	0.25		
発光色	黄緑色	黄色	黄色	赤色		

300~400nmの紫外線により、例1は黄緑色、例2、例3は黄色、例4は赤色を発し、混在比は各々チルピウム1に対しユーロピウムは0.5、1、2である。熱処理は硼酸系で1000~1100°C、硫酸系では1300~1400°Cで2~6時間で進行される。溶融物は成形し放すれば何ら特別の熱処理、表面処理は必要ではない。さらに上記ガラスにジスプロシウムを添加

することにより、一層の輝きを増すと同時に、長く未かみのある発光を特徴とする発光ガラスを得ることができる。ジスプロシウムは485nm及び582nmに発光スペクトルを有す。そしてチルピウムは490nm及び545nm、又ユーロピウムは590nm及び611nmに発光する。第2回の如くジスプロシウムの添加により、発光スペクトルは可視部全域にわたり、為に輝きを増すと共に、発光剤として使用せる格子母有の線状発光による単色光的発光に柔軟を得ることができる。そしてこの効果はDy₂O₃が0.025~0.25%の範囲で得られる。ジスプロシウムの添加は少ないと効果的でなく、多過ぎると強く白色を発し、チルピウム、ユーロピウム本来の発光色を感じさせなくなる。このように少量で効果的であり、特に緑色発光に添加し明るい黄緑色とする場合、又赤色発光に添加し明るい肌色とする場合に適切な効果を有する。次に本発明による実施例を示す。表記の発光色は300~400nmの紫外線により誘起せる場合である。

実施例	1	2
組成		
SiO ₂	65	65
B ₂ O ₃	18	10
Na ₂ O	17	17
Al ₂ O ₃	2	2
CaO	4	4
La ₂ O ₃	1	1
Eu ₂ O ₃	0.05	0.25
Tb ₂ O ₃	0.25	0.05
Dy ₂ O ₃	0.1	0.1
明るい黄緑 色	暖かい肌色	

さらに上記螢光ガラス成分にセリウムを添加し蛍光増強せるものは一段と強い発光をする。

本発明は蛍光増強により得られる3種セリウムイオンが紫外線吸収をし、360 nm の紫外線に巾広い発光をする。この紫外線をテルビウムイオン及びユーロビウムイオンが良く吸収し、緑色及び赤色に発光することを利用せるもので

ある。又本発明はジスプロジウム含有ガラスにも適用しうる。第3図はセリウム添加によるテルビウム含有ガラスの励起スペクトルであつて、テルビウム本来のものに比して300 nm に大きなスペクトルを有する。本発明はセリウム添加により新たに励起スペクトルが生じることを特徴とし、為に発光強度は強くなる。又蛍光増強により2種ユーロビウムイオンが生じ、上記スペクトル以外に420 nm に青色螢光が加わり、より柔軟ある螢光ガラスを得ることも特徴とする。しかしながら2種ユーロビウムイオンによる青色螢光が不要な場合は、ユーロビウムを0.5%以上添加すれば消光する。

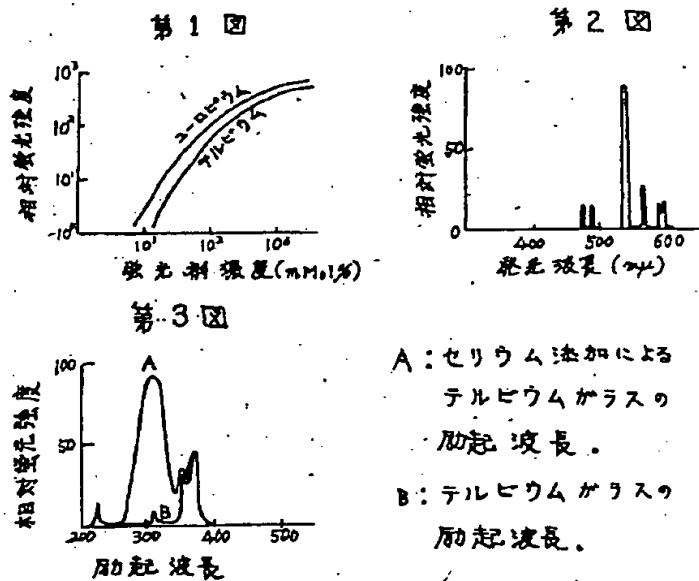
本効果を有するCeO₂は0.05~0.5%の範囲である。0.05%以下では強度は弱く0.5%以上では强度消光をきたし、紫外線発光は急激に減少すると同時に蛍光元の4種セリウムイオンが増加し、全ての発光を著しく妨害する。

次に本発明による実施例を示す。

実施例	1	2	3	4
組成	—	—	—	65
SiO ₂	—	—	—	65
B ₂ O ₃	75	75	75	10
Na ₂ O	17	17	17	17
Al ₂ O ₃	2	2	2	2
CaO	4	4	4	4
La ₂ O ₃	1	1	0	1
Dy ₂ O ₃	—	—	—	0.2
Eu ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5
Tb ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5
CeO ₂	0.05	0.25	0.5	0.25

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明に係る螢光ガラスの特性例であつて第1図は紫外線励起による螢光強度と螢光強度の関係を示す曲線図。第2図は各種螢光用添加ガラスの発光波長を示す曲線図。第3図はセリウム添加ガラスの励起波長を示す曲線図である。



A:セリウム添加による
テルビウムガラスの
励起波長。

B:テルビウムガラスの
励起波長。

時間 昭49-99610(4)

6.前記以外の発明者

兵庫県西宮市上甲子園4丁目6029
吉澤 伸一郎